

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



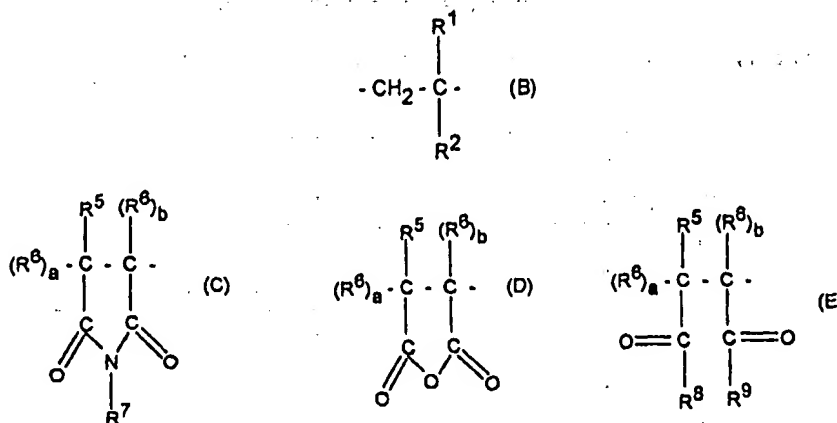
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 210/02, C08L 23/08, 23/36, C08F 8/32, C10M 149/06, 157/04, C10L 1/18, 1/22, 1/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/20056 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1998 (14.05.98)
---	----	--

<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05946</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1997 (28.10.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 45 603.7 6. November 1996 (06.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder: KRULL, Matthias; Elsenbruch 3b, D-46147 Oberhausen (DE). NAGEL, Waltraud; Dragoner Strasse 29, D-46147 Oberhausen (DE). WILDFANG, Raimund; Hans-Sachs-Strasse 24, D-46147 Oberhausen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, LT, LV, NO, SI, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
--	--

(54) Title: CO- AND TERPOLYMERS BASED ON G(A),G(B)-UNSATURATED COMPOUNDS AND G(A),G(B)-UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES

(54) Bezeichnung: CO- UND TERPOLYMERE AUF BASIS VON G(A),G(B)-UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN UND G(A),G(B)-UNGESÄTTIGTEN DICARBONSÄUREANHYDRIDEN



(57) Abstract

Co- and terpolymers based on  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds and  $\alpha,\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid anhydrides are disclosed, as well as several processes for preparing the same and their use to improve the fluidity of mineral oils and mineral oil distillates. The disclosed co- and terpolymers contain: (A):  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  and (B), in which  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are different and  $\text{R}^1$  stands for hydrogen or methyl and  $\text{R}^2$  for hydrogen, a  $\text{COOR}^3$  or  $-\text{OOCR}^4$  group; and 1-40 % by moles bivalent structural units (C) and optionally (D) and (E). The fusion viscosity of the co- and terpolymers at 140 °C (V140) equals 10 to 10,000 mPas.

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Co- und Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fließverbesserer in Mineralölen und Mineralöledestillaten. Die erfindungsgemässen Co- und Terpolymere enthalten: (A):  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , (B), wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  verschieden sind und  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}_2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $\text{COOR}_3$  oder eine Gruppe  $-\text{OOCR}_4$  bedeutet 1-40 mol-% an bivalenten Struktureinheiten (C) und gegebenenfalls (D) sowie (E). Die Schmelzviskosität der Co- und Terpolymere beträgt bei 140 °C (V140) 10 bis 10.000 mPas.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Seneegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

CO- UND TERPOLYMERE AUF BASIS VON G(A),G(B)-UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN UND G(A),G(B)-UNGESÄTTIGTEN DICARBONSÄUREANHYDRIDEN

Die Erfindung betrifft Co- und Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fließverbesserer in Mineralölen und Mineralöldestillaten.

Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl, enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluß von Öl agglomerieren. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften dieser Öle bzw. Destillate, wodurch beispielsweise bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Bei Mineralölen kann dieses Kristallisationsphänomen beim Transport durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann die Ausfällung von Paraffinen Schwierigkeiten verursachen. So kann es im Winter unter Umständen erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und gegebenenfalls eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer oder Paraffin-Inhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften

modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Ein Teil der Wirkung der Additive wird auch durch eine Dispergierung der Paraffinkristalle erklärt. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so daß sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20° tiefer liegen als bei nichtadditivierten Ölen. Die paraffininhibierende Wirkung der Fließverbesserer ist oftmals jedoch nicht ausreichend, so daß es zur Sedimentation und somit zur Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern kommt. Um dies zu verhindern, werden den Ölen Paraffindispergatoren zugesetzt.

Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols.

Es sind jedoch auch Copolymere auf der Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid für den Einsatz als Fließverbesserer bekannt.

In der EP-A-0 154 177 werden Umsetzungsprodukte von alternierenden Copolymeren auf der Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und Maleinsäureanhydrid mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen beschrieben. Diese Copolymeren sind als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte, beispielsweise Rohöle und Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung geeignet.

Aus der US-A-2,615,845 ist ebenfalls die Umsetzung von unlöslichen alternierenden Copolymeren aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, und Maleinsäure sowie ihren Derivaten mit Alkoholen oder Aminen bekannt. Die Umsetzungsprodukte werden als Schmierstoffadditive eingesetzt.

Die EP-A-0 320 766 beschreibt Mischungen aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren und Copolymeren mit 10 bis 90 Gew.-%  $C_6$ - $C_{24}$ -Olefinen und 10 bis 90 Gew.-% N- $C_6$ -C22-Alkylmaleinsäureimid. Diese Polymermischungen werden als Fließverbesserer für Mineralöldestillate mit hohem Siedeende eingesetzt.

Aus der US-A-3,506,625 sind öllösliche Metallsalze von teilweise imidierten, alternierenden Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einer Monovinylverbindung für den Einsatz als Fließverbesserer bekannt.

Aus der DE-OS 2 024 131 ist die Umsetzung von statistischen Copolymeren aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid mit primären oder sekundären Polyaminen bekannt. Die Umsetzung ermöglicht eine teilweise oder vollständige Vernetzung der Copolymere, wird bevorzugt zur Härtung von Formteilen oder mit den Copolymeren hergestellten Überzügen durchgeführt und liefert Produkte mit guten mechanischen Eigenschaften und hoher Wärmeformbeständigkeit, die z.B. als Isolierung für Kabel, als Verpackungsmaterial für heiße Produkte oder als hitzebeständige Rohre, nicht aber als Paraffininhibitoren eingesetzt werden.

Aus der DE-OS 2 214 331 ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen mit verbesserten Adhäsionseigenschaften bekannt, bei dem ein statistisches Copolymer aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen behandelt wird. Die Säuregruppen der im Copolymer einpolymerisierten Maleinsäureanhydrideinheiten werden unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu Amidgruppen und Ammoniumsalzen, nicht aber zu Imidgruppen umgesetzt.

Die Wirksamkeit der bekannten Zusatzstoffe zur Verbesserung der Eigenschaften von Mineralölfractionen ist u.a. abhängig von der Herkunft des Mineralöls, aus dem sie gewonnen wurden und damit insbesondere von dessen Zusammensetzung. Additive, die zur Einstellung bestimmter Eigenschaftswerte von Fractionen eines Rohöls hervorragend geeignet sind, können daher bei Destillaten von Rohölen anderen Ursprungs zu völlig unbefriedigenden Ergebnissen führen.

Inzwischen stehen Additive zur Verfügung, die einen breiten Anwendungsbereich haben, d.h. die Fließeigenschaften von Mineralölen und Mineralölfractionen unterschiedlicher Herkunft bei tiefen Temperaturen deutlich verbessern.

Dennoch gibt es Fälle, in denen sie sich als wenig oder gar nicht brauchbar erweisen. Die Ursachen hierfür sind vielfältig; die Erschließung bisher nicht genutzter Rohstoffe, die geänderte Verarbeitung der Primärprodukte und neue Anforderungen spezieller Märkte seien als Beispiele genannt.

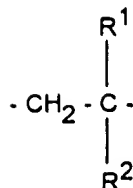
Insbesondere Dieselmotorkraftstoffe, die sich durch eine verminderte Umweltbelastung bei der Verbrennung auszeichnen und durch einen sehr geringen Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und insbesondere weniger als 100 ppm sowie einen niedrigen Aromatengehalt charakterisiert sind, lassen sich mit herkömmlichen Fließverbesserern nicht oder nur ungenügend additivieren. Probleme bereiten dabei vor allem die für den Einsatz unter arktischen Bedingungen hergestellten Winterqualitäten von Dieselmotorkraftstoffen mit ihren extremen Kälteeigenschaften, wie z.B. einem Cloud Point kleiner  $-20^{\circ}\text{C}$  und insbesondere kleiner  $-30^{\circ}\text{C}$ , sehr engen Destillationsschnitten mit Siedebereichen von 20 bis 90 Vol.-% kleiner  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere kleiner  $80^{\circ}\text{C}$  und teilweise auch kleiner  $60^{\circ}\text{C}$ , und einem auf ca.  $350^{\circ}\text{C}$  und insbesondere auf ca.  $320^{\circ}\text{C}$  begrenzten Siedeende. Die Kälteeigenschaften solcher Destillate können derzeit nur über die Zugabe von leichter siedenden, paraffinarmen Komponenten, wie z.B. Kerosin, zufriedenstellend verbessert werden.

Es bestand daher die Aufgabe, neue Additive zur Verbesserung der Fließfähigkeit solcher Erdölarten oder Erdölfractionen zu entwickeln, bei denen die Additive des Standes der Technik nur unbefriedigend wirken.

Gegenstand der Erfindung sind Co- und Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 60 - 99 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls B enthalten



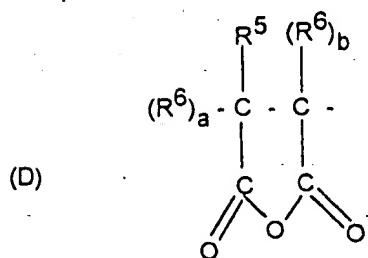
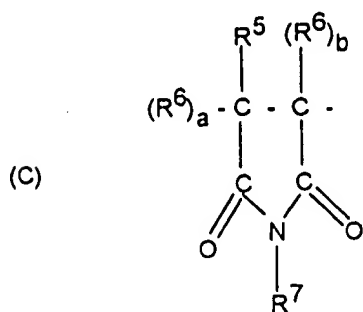
5

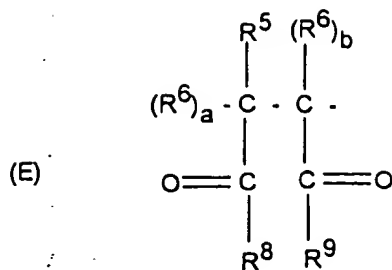


wobei der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B mindestens 70 mol-% beträgt,

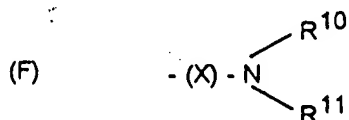
wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  verschieden sind und  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}^2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $\text{COOR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{OOCR}^4$  bedeutet, worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, bedeuten

1 - 40 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E enthalten,

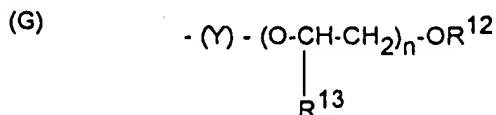




wobei der Anteil der bivalenten Struktureinheiten C größer als 80 mol-%, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E ist,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, a, b gleich 0 oder 1 und  $a + b$  gleich 1 ist,  $R^7$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe, eine Gruppe der allgemeinen Formel F



oder eine Gruppe der allgemeinen Formel G darstellt



worin X eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkylengruppe,  $R^{10}$  Methyl oder eine  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkylgruppe und  $R^{11}$  eine  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe bedeutet, Y eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100,  $R^{12}$   $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und  $R^{13}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, darstellt und  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und einen Rest  $-NHR^7$  oder  $OR^{14}$  darstellen, wobei  $R^{14}$  Wasserstoff oder ein Ammoniumkation der Formel  $H_3N^+R^7$  ist, wobei für den Fall, daß die Struktureinheiten C und E verschiedene Reste  $R^7$  enthalten, der Anteil der Reste  $R^7$  mit einer Bedeutung gemäß der Formel G max. 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste  $R^7$  beträgt und die Schmelzviskosität der Co- oder Terpolymere bei 140°C ( $V_{140}$ ) 10 bis 10.000 mPas beträgt.



Erfindungsgemäß sind unter Copolymeren auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden solche Polymere zu verstehen, die aus Struktureinheiten A, welche sich vom Ethylen ableiten, sowie Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E bestehen. Liegen dagegen im Polymer neben den Struktureinheiten A und den Struktureinheiten C sowie gegebenenfalls D und E auch noch Struktureinheiten B vor, so wird erfindungsgemäß von einem Terpolymer gesprochen, und zwar unabhängig davon, ob ein oder mehrere verschiedene Typen von Struktureinheiten B vorhanden sind.

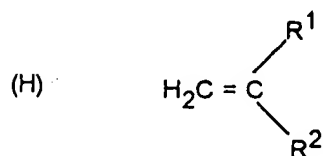
Die erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere enthalten 60 bis 99 mol-%, bevorzugt 70 bis 98 mol-%, insbesondere 80 bis 97,5 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls Struktureinheiten B sowie 1 bis 40 mol-%, bevorzugt 2 bis 30 mol-%, insbesondere 2,5 bis 20 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E.

Der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B beträgt mindestens 70 mol-%, bevorzugt mindestens 80 mol-% und insbesondere mindestens 90 mol-%. Der Anteil der Struktureinheiten C, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E, beträgt mindestens 80 mol-%, bevorzugt mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-% und insbesondere mindestens 93 mol-%.

Enthalten die Struktureinheiten C und E verschiedene Reste  $R^7$ , so beträgt der Anteil der Reste  $R^7$  mit einer Bedeutung gemäß der Formel G maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere maximal 3 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste  $R^7$ .

Neben den bivalenten Struktureinheiten A, B, C, D und E können die Co- und Terpolymere lediglich noch in an-sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung, Moderierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen enthalten.

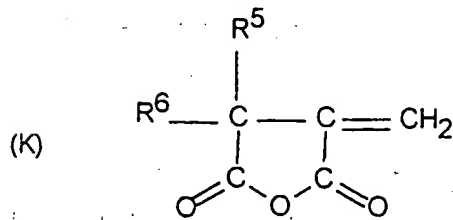
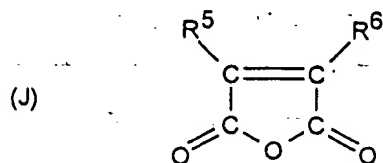
Im einzelnen leiten sich die bivalenten Struktureinheiten A und B von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen der Formel H



ab, wobei sich die Struktureinheiten A vom Ethylen ableiten ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Wasserstoff}$ ) und in den Struktureinheiten B  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  verschieden sind und  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}^2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $-\text{COOR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{OOCR}^4$  bedeutet, worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt.

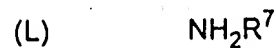
Insbesondere leiten sich die Struktureinheiten B von den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen Vinylacetat ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{OCOCH}_3$ ), Acrylsäuremethylester ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = -\text{COOCH}_3$ ), Methacrylsäuremethylester ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = -\text{COOCH}_3$ ), Acrylsäureethylester ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = -\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) und Methacrylsäureethylester ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = -\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) ab.

Die Struktureinheiten c, D und E leiten sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel J und/oder K

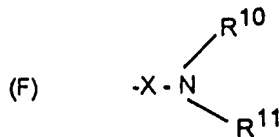


ab, wobei  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Beispielsweise genannt seien Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid; bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

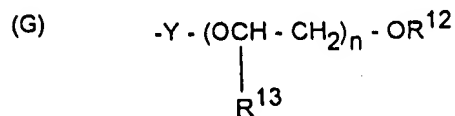
Die Struktureinheiten C enthalten die Imid-Gruppe  $-NR^7$  und die Struktureinheiten E die Amidgruppe  $-NHR^7$  sowie das Ammonium-Kation  $H_3N^+R^7$ . Diese Gruppen leiten sich alle von primären Aminen der Formel L ab,



wobei  $R^7$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe, eine Gruppe der allgemeinen Formel F



oder eine Gruppe der allgemeinen Formel G darstellt



Als primäre Amine der Formel L seien beispielsweise die folgenden genannt: primäre Fettalkylamine mit  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylresten wie Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin oder Mischungen primärer Fettalkylamine natürlichen Ursprungs wie Cocosfettaminen oder Talgfettaminen. Bevorzugt sind Cocosfettamin (Mischung aus hauptsächlich  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Aminen) und Talgfettaminen (Mischung aus hauptsächlich  $C_{16}$  und  $C_{18}$ -Aminen).

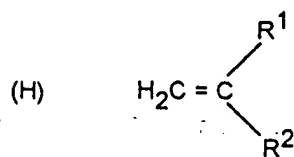
Als primäre Amine der Formel L, bei denen  $R^7$  eine Gruppe der Formel F darstellt, sind ferner solche bevorzugt, bei denen X einen Propylenrest und  $R^{10}$  und/oder  $R^{11}$  einen Lauryl-, Cocosfett- oder Talgfett-Rest darstellen.

Als primäre Amine der Formel L, bei denen  $R^7$  eine Gruppe der Formel G darstellt, sind beispielsweise aminierte Oxethylate niederer Alkohole, wie Methanol oder Butanol, zu nennen mit einem Verhältnis Ethylenoxid : Propylenoxid von 1 : 10 bis 10 : 1 und einem Molekulargewicht von bis zu 2000 g/mol. Solche aminierten Oxethylate werden in der DE 44 22 154 zur Umsetzung mit Polymeren, die Dicarbonsäureanhydrideinheiten enthalten, beschrieben.

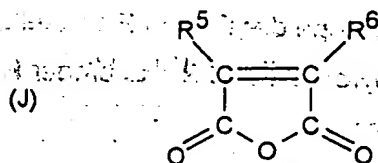
Die erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere besitzen Eigenviskositätswerte K (gemessen nach Ubbelohde in 5 gew.-%iger Lösung in Toluol bei 25°C) von 10 bis 100, bevorzugt 10 bis 50.

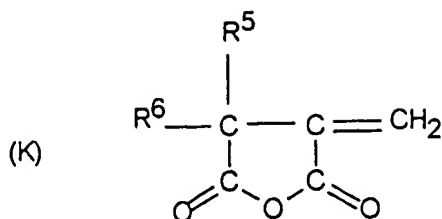
Die Schmelzviskosität der Co- bzw. Terpolymere bei 140°C ( $V_{140}$ ) liegt bei 10 - 10.000 mPas, bevorzugt bei 20 - 5.000 mPas.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst Ethylen und gegebenenfalls weitere Monomere der allgemeinen Formel H



wobei  $R^1$  und  $R^2$  verschieden sind,  $R^1$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $-\text{COOR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{OOCR}^4$  bedeutet, worin  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellen und Monomere der allgemeinen Formel J und/oder K,

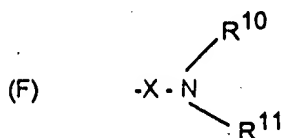




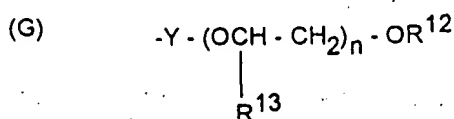
wobei  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, miteinander polymerisiert und das erhaltene Co- oder Terpolymerisat anschließend mit einem oder mehreren Aminen der Formel L umsetzt,



wobei  $\text{R}^7$  eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe darstellt, einen Rest der Formel F



oder einen Rest der Formel G



wobei X eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe und  $\text{R}^{10}$  Methyl oder eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe bedeutet,  $\text{R}^{11}$  eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe darstellt, Y eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100,  $\text{R}^{12}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl und  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet.

Werden Mischungen von Aminen der Formel L mit unterschiedlichen Bedeutungen für den Rest  $\text{R}^7$  eingesetzt, so ist es bevorzugt, die Amine mit Resten  $\text{R}^7$  gemäß der Formel G mit maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere mit maximal 3 mol-%, einzusetzen, bezogen auf die umzusetzenden

Säureanhydridgruppen der einpolymerisierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride.

Die Polymerisation erfolgt in einer kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich durchgeführten Hochdruckpolymerisation. Die Polymerisationsbedingungen für die Herstellung statistischer Copolymere aus Ethylen und gegebenenfalls weiteren  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Monomeren sowie Maleinsäureanhydrid ist von Terteryan und Khrapov (Polymer Science U.S.S.R. 1983, Vol. 25, 2151 - 2160) ausführlich untersucht worden und auch aus FR 2 569 412, FR 2 569 411 und DD 108 757 bekannt.

Das Polymerisationsverfahren wird bei Temperaturen zwischen 100 und 350, bevorzugt 140 - 300°C und unter einem Druck von 50 und 400 MPa, bevorzugt 100 und 300 Mpa, durchgeführt. Zur Polymerisation setzt man als Initiatoren geeignete Radikalkettenstarter wie z.B. Hydroperoxide, Peroxide oder Azoverbindungen ein. Verwendet werden z.B. Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylamylperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, 2,2'-Azo-bis-(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril) oder Mischungen davon. Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.

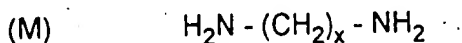
Maleinsäureanhydrid kann dabei dem Polymerisationsreaktor in geschmolzenem Zustand oder als Lösung in einem organischen inerten Lösungsmittel wie Ketonen, bevorzugt Methylethylketon, oder Estern, bevorzugt Essigsäuremethylester oder -ethylester, zugeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, Maleinsäureanhydrid in einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung wie z.B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester oder Vinylacetat gelöst zuzudosieren. In diesem Fall werden die als Lösungsmittel eingesetzten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen bei der Polymerisation als Monomere mit einpolymerisiert und führen zu Struktureinheiten der Formel B. Wird Maleinsäureanhydrid als Lösung eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß die Sättigungsgrenze des Maleinsäureanhydrids in dem jeweiligen Lösungsmittel nicht überschritten wird.

Zur Co- bzw. Terpolymerisation werden 0,2 - 15 mol-%, bevorzugt 0,5 - 10 mol-% der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride sowie 85 - 99,2 mol-%, bevorzugt 90 - 99,5 mol-%, der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen eingesetzt.

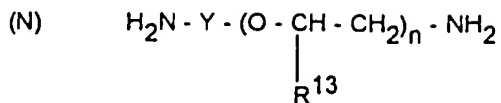
Die gewünschte Schmelzviskosität der Co- und Terpolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Monomergemischs in einer dem Fachmann geläufigen Weise durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Molekulargewichtsreglern eingestellt.

Zur Herstellung niedermolekularer Co- oder Terpolymere ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von an sich bekannten Molekulargewichtsreglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise Wasserstoff, Alkane, bevorzugt Propan, Aldehyde, bevorzugt Propionaldehyd-, Ketone, bevorzugt Aceton oder Methylethylketon, sowie organische Mercaptoverbindungen wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tert-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Diese Regler werden in Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Ist das Molekulargewicht der Polymere für die Verwendung zu niedrig, so können dem Reaktionsgemisch bei der polymeranalogen Umsetzung zur nachträglichen Erhöhung des Molekulargewichts auch gewisse Mengen, d.h. bis zu 20 mol-%, bezogen auf die Säureanhydridgruppen der Struktureinheiten, die sich von dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid ableiten, an Verbindungen mit 2 Aminogruppen, die jeweils mindestens ein acides Proton besitzen, zugesetzt werden. Geeignet sind z.B. Diamine der Formel M



wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist, bevorzugt sind Ethylendiamin, Propylendiamin und Hexamethyldiamin. Geeignet sind ferner Poly(ether)diamine der Formel N



wobei Y eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100 und R<sup>13</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, ist. Die zugesetzte Menge der genannten Diamine muß so gering sein, daß das Produkt öllöslich bleibt und nicht vernetzt.

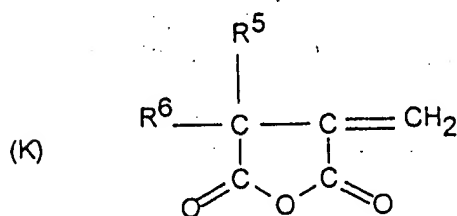
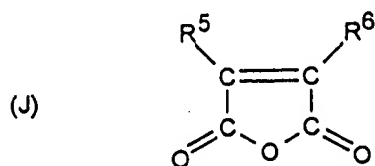
Die Hochdruckpolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, bevorzugt kontinuierlich durchgeführt. Besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie gegebenenfalls über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme, wie in der EP 0 271 738 B1 beschrieben, unterschiedlich zusammengesetzt sein.

Nach der Co- bzw. Terpolymerisation erfolgt die polymeranaloge Umsetzung des Co- bzw. Terpolymers mit einem oder mehreren Aminen der allgemeinen Formel L. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß eine möglichst weitgehende Umsetzung der einpolymerisierten Säureanhydridgruppen zu Imidgruppen stattfindet, was zur Bildung von Struktureinheiten C führt. Der Anteil der Amidgruppen, der freien Säuregruppen sowie der Ammonium-Kationen, die zu Struktureinheiten E führen, sowie insbesondere der Anteil nichtumgesetzter Säureanhydrideinheiten, die in Form der Struktureinheiten D vorliegen, soll nur gering sein. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, die einpolymerisierten Anhydridgruppen der α,β-ungesättigten Dicarbonsäureanhydride zu mindestens 80 mol-%, bevorzugt zu mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 mol-% und insbesondere zu mindestens 93 mol-% in Imidgruppen zu überführen. Die Umsetzung der Co- oder Terpolymeren erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 30 und 250°C im Verlauf von 0,5 - 20 Stunden. Das



Reaktionswasser wird bevorzugt mit Wasserschleppmitteln wie Toluol, Xylol oder höhersiedenden Kohlenwasserstoffen oder einem Inertgasstrom, wie z.B. Stickstoff, entfernt. Es können bekannte Veresterungskatalysatoren wie Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder hypophosphorige Säure zugesetzt werden. Das Amin wird in Mengen von 0,8 bis 1,2 mol, bevorzugt 0,9 bis 1,1 mol und besonders bevorzugt 1 mol/mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid eingesetzt. Die Säurezahl des lösungsmittelfreien Produkts ist kleiner als 20 mg KOH/g, bevorzugt kleiner als 10 mg KOH/g.

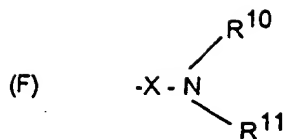
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst Monomere der allgemeinen Formeln J und/oder K



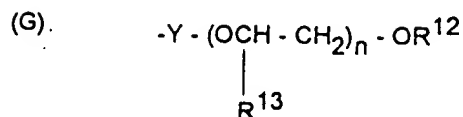
wobei  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, mit einem oder mehreren Aminen der Formel L



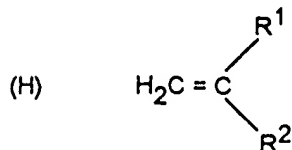
wobei  $R^7$  eine  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe; einen Rest der Formel F



oder einen Rest der Formel G darstellt



wobei X eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe und R<sup>10</sup> Methyl oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe und R<sup>11</sup> eine C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe bedeutet, Y eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100, R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl und R<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet, umgesetzt und das Umsetzungsprodukt anschließend mit Ethylen und gegebenenfalls weiteren Monomeren der allgemeinen Formel H



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> verschieden sind, R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>2</sup> Wasserstoff, eine Gruppe -COOR<sup>3</sup> oder eine Gruppe -OOCR<sup>4</sup> bedeutet, worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellen, polymerisiert.

Die Umsetzung der α,β-ungesättigten Dicarbonsäureanhydride mit einem oder mehreren Aminen der Formel L erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Weise, z.B. wie in der EP-A-0 320 766 beschrieben.

Werden Mischungen von Aminen der Formel L mit unterschiedlichen Bedeutungen für den Rest R<sup>7</sup> eingesetzt, so ist es bevorzugt, die Amine mit Resten R<sup>7</sup> gemäß der Formel G mit maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere mit maximal 3 mol-%, einzusetzen, bezogen auf die

Säureanhydridgruppen der umzusetzenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride.

Das Reaktionsprodukt aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und einem oder mehreren Aminen der Formel L, welches zu mindestens 80 mol-%, bevorzugt zu mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 mol-% und insbesondere zu mindestens 93 mol-% aus den entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureimiden besteht, wird insbesondere bei Imiden mit höherem Erweichungspunkt in geschmolzener Form oder als Lösung in einem Lösungsmittel in den Polymerisationsreaktor zudosiert. Hierbei können zum einen organische Lösungsmittel, wie Ester, bevorzugt Essigsäuremethylester oder -ethylester oder Ketone, bevorzugt Methylethylketon, verwendet werden, die sich bei der Polymerisation inert verhalten. Es können jedoch auch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Verbindungen wie Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester oder Methacrylsäureethylester als Lösungsmittel eingesetzt werden, die an der nachfolgenden Polymerisation beteiligt sind und entsprechend der bereits gegebenen erfindungsgemäßen Definition der Begriffe Co- und Terpolymere zu Terpolymeren führen.

Die Polymerisation des Umsetzungsprodukts aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und einem oder mehreren Aminen mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen erfolgt über ein bevorzugt kontinuierlich durchgeführtes Hochdruckverfahren. Die Reaktionsbedingungen dieser Hochdruckpolymerisation bezüglich Temperatur, Druck, Initiator, Monomerverhältnissen, Molekulargewichtsreglern, molekulargewichtserhöhenden Substanzen sowie Hochdruckreaktortypen, entsprechen den Reaktionsbedingungen, die zuvor bereits im Rahmen des polymeranalogen Herstellungsverfahrens genannt wurden.

Bei den erfindungsgemäßen Co- und Terpolymeren handelt es sich um statistische Co- und Terpolymere, die als Fließverbesserer für paraffinhaltige Rohöle und insbesondere für Erdölprodukte, die paraffine Wachse, Asphaltene, Harze usw. enthalten, geeignet sind. Sie bewirken eine Verbesserung der

Kaltfließeigenschaften, insbesondere der Filtrierbarkeit, der mit ihnen additvierten Öle unterhalb des Cloud Points. Weiterhin bewirken sie eine Paraffindispersgierung, d.h. es wird eine Anreicherung von ausgefallenen Paraffinen, z.B. auf dem Tankboden verhindert.

Paraffinhaltige Erdölprodukte im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Rohöle, Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung oder andere paraffinhaltige Öle, bevorzugt Mitteldestillate (vergleichlich z.B. compositions and properties of petroleum, F. Ence Publishers, Stuttgart 1981, Seiten 1 - 37). Paraffine können hierbei geradkettige oder verzweigte Alkane mit etwa 10 - 50 Kohlenstoffatomen sein.

Bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere als Fließverbesserer für die vor allem in Skandinavien gebräuchlichen Dieselmotorkraftstoffe, die sich durch eine verminderte Umweltbelastung bei der Verbrennung auszeichnen und durch einen sehr geringen Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm und insbesondere weniger als 50 ppm sowie einen niedrigen Aromatengehalt charakterisiert sind. Besonders vorteilhaft lassen sich die Co- und Terpolymere zur Additivierung der für den Einsatz unter arktischen Bedingungen vorgesehenen Winterqualitäten von Dieselmotorkraftstoffen einsetzen. Diese weisen extreme Kälteeigenschaften auf, wie z.B. einen Cloud Point von kleiner  $-20^{\circ}\text{C}$ , insbesondere kleiner  $-30^{\circ}\text{C}$ , sehr enge Destillationsschnitte mit Siedebereichen von 20 - 90 Vol.-% kleiner  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere kleiner  $80^{\circ}\text{C}$  und teilweise sogar kleiner  $60^{\circ}\text{C}$ , sowie ein auf ca.  $350^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $320^{\circ}\text{C}$  begrenztes Siedeende.

Die erfindungsgemäßen Fließverbesserer werden dem paraffinhaltigen Rohöl oder Erdölprodukt im allgemeinen mit 10 - 10.000 ppm, bevorzugt 20 - 5.000 ppm, besonders bevorzugt 50 - 2.000 ppm zugesetzt. Die für ein bestimmtes paraffinhaltiges Öl optimale Anwendungskonzentration kann jeweils ermittelt werden, z.B. durch Bestimmung des Cold Filter Plugging Points (CFPP) gemäß EN 116.

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, @Shellsol AB, @Solvesso 150, @Solvesso 200, @Solvesso 250, @Exxsol, @ISOPAR- und Shellsol D-Typen. Durch die neuen polymeren Verbindungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Terpolymerisat, bezogen auf das Destillat.

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate können in den paraffinhaltigen Rohölen und Erdölprodukten als Fließverbesserer auch in Form von Mischungen eingesetzt werden, die aus Polymeren der beanspruchten Art, jedoch unterschiedlicher qualitativer und/oder quantitativer Zusammensetzung und/oder unterschiedlicher (bei 140°C gemessener) Viskosität bestehen. Auf diesem Wege lassen sich gezielt Fließverbesserer individuellen Anforderungen anpassen.

Mit dem gleichen Ergebnis, die Wirksamkeit als Fließverbesserer für bestimmte Substrate zu optimieren, können die erfindungsgemäßen Polymerisate auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, polare Verbindungen, die eine Paraffindispérgierung bewirken (Paraffindispérgatoren), sowie Kammpolymere.

So haben sich Mischungen aus mindestens einem der erfindungsgemäßen Co- oder Terpolymere mit mindestens einem Ethylen-Vinylester Copolymer bewährt. Besonders geeignet sind Mischungen aus mindestens einem der erfindungsgemäßen Co- oder Terpolymere mit mindestens einem Ethylen-Vinylacetat Copolymer, insbesondere mit einem Ethylen-Vinylacetat Copolymer, welches 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthält. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Co-

und Terpolymere in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymeren oder Ethylen-Vinylacetat/Neodecansäure-vinylester-Terpolymeren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymere der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung. Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Co- oder Terpolymere mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylester, insbesondere -acetat-Copolymeren bzw. den Terpolymeren aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neononan- bzw. der Neodecansäure beträgt (in Gewichtsteilen) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10.

Zur Verwendung als Fließverbesserer können die neuen Co- und Terpolymere ferner in Mischung mit weiteren bekannten Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Diese Additive reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern, kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US-A-4,211,534). Andere Paraffindispersatoren sind die in der EP-A-0 154 177 beschriebenen alternierenden Copolymere des Maleinsäureanhydrids und  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, ferner die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP-B-0 413 279) und nach EP-A-0 606 055 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole.

Schließlich werden in einer weiteren bewährten Variante der Erfindung die neuen Co- und Terpolymere zusammen mit Kammpolymeren als Fließverbesserer verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit

mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers - Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem  $C_6$ - $C_{24}$ - $\alpha$ -Olefin und einem N- $C_6$ - $C_{22}$ -Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Terpolymerisate mit Paraffindispersatoren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.

Die neuen Co- und Terpolymere und ihre Mischungen untereinander sowie mit Co-Additiven können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven oder Schlamminhibitoren.

#### Beispiele

- A Allgemeine Herstellvorschrift für Copolymere aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid (MSA) bzw. Terpolymere aus Ethylen, Maleinsäureanhydrid (MSA) und Vinylacetat.

Die Herstellung der Copolymere aus Ethylen und MSA bzw. der Terpolymere aus Ethylen, MSA und Vinylacetat erfolgt in einem kontinuierlich betriebenen Hochdruckautoklaven. Die Monomeren werden unter einem Reaktionsdruck von 150 MPa in den auf 180°C vorgeheizten Reaktor eingespeist, worauf sich eine Reaktionstemperatur von 200°C einstellt. Im Fall der Copolymerherstellung wird

MSA als 33 gew.-%ige) Lösung in Methylethylketon zudosiert, für die Terpolymerherstellung werden 330 g MSA in 1 l Vinylacetat gelöst. Als Initiator wird tert.-Butylperoxypivalat eingesetzt.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219 (B) mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20) mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140°C.

B Umsetzung von Copolymeren aus Ethylen und MSA bzw. Terpolymeren aus Ethylen, MSA und Vinylacetat mit primären Aminen (polymeranaloge Umsetzung).

Die Umsetzungen werden in 4-Hals-Rundkolben durchgeführt, die mit Rührer, Wasserabscheider, Innenthermometer, elektrischem Heizbad und Gaseinleitungsrohr ausgestattet sind. Das umzusetzende Co- oder Terpolymer wird in Form einer Lösung in Solvent Naphtha verwendet. Solvent Naphtha ist ein kommerziell erhältliches, oberhalb 180°C siedendes aromatisches Lösungsmittelgemisch der Firma Veba Oel.

Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgt durch Trocknung der bei den Umsetzungen erhaltenen Lösungen bei 100°C unter reduziertem Druck (10 mbar) über 12 Stunden. Die Eigenviskositätswerte K werden nach Ubbelohde an einer 5 gew.-%igen Lösung in Toluol bei 25°C gemessen. Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt potentiometrisch mit ethanolischer KOH in einem Gemisch aus Toluol und Propanol. Die eingesetzten Amine stellen handelsübliche Verbindungen dar.

#### Beispiel 1

Umsetzung eines Copolymers aus 89,1 mol-% -Ethylen und 10,9 mol-% MSA mit Cocosfettamin

Eine Lösung von 50 g eines Copolymers aus 89,1 mol-% (70 Gew.-%) Ethylen und 10,9 mol-% (30 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ( $V_{140} = 140$  mPas) in 80 g Solvent Naphtha wird mit 30,6 g (0,15 mol) Cocosfettamin versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird auf 210°C erhitzt und im Laufe von 8 Stunden unter



Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,8 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine braune, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 51,6 % an.  
Die Säurezahl beträgt 2,9 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 16,7.

#### Beispiel 2

Umsetzung eines Copolymers aus 91,7 mol-% Ethylen und 8,3 mol-% MSA mit Cocosfettamin

Die Lösung von 62,5 g eines Copolymers aus 91,7 mol-% (76 Gew.-%) Ethylen und 8,3 mol-% (24 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ( $V_{140} = 107$  mPas) in 93 g Solvent Naphtha wird mit 30,6 g (0,15 mol) Cocosfettamin versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird auf 200°C erhitzt und im Laufe von 8 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,6 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine braune, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 55,2 % an.  
Die Säurezahl beträgt 3,1 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 19,2.

#### Beispiel 3

Umsetzung eines Copolymers aus 94,7 mol-% Ethylen und 5,3 mol-% MSA mit Cocosfettamin

Die Lösung von 86 g eines Copolymers aus 94,7 mol-% (82 Gew.-%) Ethylen und 5,3 mol-% (18 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ( $V_{140} = 81$  mPas) in 117 g Solvent Naphtha wird mit 30,6 g (0,15 mol) Cocosfettamin versetzt. Nach Zugabe von 0,2 g p-Toluolsulfonsäure wird auf 205°C erhitzt und im Laufe von 8 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,6 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine braune, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 54,8 % an.  
Die Säurezahl beträgt 3,5 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 18,5.

#### Beispiel 4

Umsetzung eines Terpolymers aus Ethylen, Vinylacetat und MSA mit Talgfettamin.

Die Lösung von 80 g eines Terpolymers aus 90,5 mol-% (74 Gew.-%) Ethylen, 3,2 mol-% (8 Gew.-%) Vinylacetat und 6,3 mol-% (18 Gew.-%) Maleinsäureanhydrid ( $V_{140} = 1350$  mPas) in 120 g Solvent Naphtha wird mit 41,3 g (0,15 mol) Talgfettamin versetzt. Nach Zugabe von p-Toluolsulfonsäure wird auf 250°C erhitzt und im Laufe von 10 Stunden unter Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2,6 ml Wasser ausgeschleppt.

Es fällt eine gelbliche, viskose Lösung mit einem Festkörpergehalt von 50,7 % an. Die Säurezahl beträgt 2,1 mg KOH/g, der K-Wert des Polymeren beträgt 32.

C Polymerisation von Ethylen mit einem N-substituierten Maleinimid (inverses Herstellungsverfahren)

#### Beispiel 5

Herstellung eines Copolymers aus Ethylen und Stearylmaleinimid

In einem kontinuierlich betriebenen Hochdruckautoklaven werden 1050 g/h Cocosfettalkylmaleinimid (hergestellt durch Imidierung äquimolarer Mengen MSA mit Cocosfettamin unter Wasserauskreisen bei 160°C, Überleiten von  $N_2$ ) als 30 gew.-%ige Lösung in Methylethylketon zusammen mit 8,7 kg/h Ethylen bei 150 MPa und 220°C unter Zusatz von tert.-Butylperoxypivalat als Initiator copolymerisiert. Die Verweilzeit im Autoklaven beträgt ca. 120 Sekunden.

Nach Abtrennung von nichtumgesetzten Monomeren durch Entspannen auf Normaldruck entstehen 2,7 kg/h eines gelbbraunen Waxes mit einem Cocosfettalkylmaleinimidanteil von 4,1 mol-% (39 Gew.-%) und einer Schmelzviskosität  $V_{140}$  von 55 mPas. Die Säurezahl beträgt 2,3 mg KOH/g.

D Wirksamkeit der Copolymerisate bzw. Terpolymerisate

Das anwendungstechnische Verhalten der nach den Beispielen 1 - 5 erhaltenen Co- bzw. Terpolymere als Fließverbesserer für Mineralöldestillate wird an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) in den Testölen 1 - 3, bei

denen es sich um verschiedene Destillate skandinavischer Raffinerien handelt, geprüft (Tabelle 2). Die Charakterisierung der Testöle ist nachstehend in Tabelle 1 aufgeführt. Die Co- bzw. Terpolymere werden als 50 %ige Lösungen in Solvent Naphtha eingesetzt. Als Vergleich ist in Tabelle 2 die Wirksamkeit eines handelsüblichen Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVA-Copolymer) mit 13,3 mol-% (32 Gew-%) Vinylacetat und einer Schmelzviskosität  $V_{140}$  von 125 mPas aufgeführt.

Tabelle 1

	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4
Siedebeginn	195°C	200°C	127°C	175°C
20 %	226°C	236°C	193°C	223°C
90%	280°C	284°C	318°C	326°C
Siedeende	311°C	299°C	334°C	354°C
Cloud Point	-30°C	-28°C	-23°C	-9°C
CFPP	-31°C	-32°C	-23°C	-12°C

Tabelle 2: CFPP-Wirksamkeit

	Testöl 1				Testöl 2				Testöl 3	
Bei- spiel	100 ppm	200 ppm	400 ppm	1000 ppm	200 ppm	400 ppm	600 ppm	1000 ppm	100 ppm	400 ppm
1	-33	-35	-39	< -40	-34	-34	-34	-34	-24	< -40
2	-36	-40	< -40	< -40	-33	-33	-33	-32	-28	< -40
3	-38	-40	< -40	< -40	-33	-32	-32	-31	-27	< -40
5	-37	-39	< -40	< -40	-33	-33	-34	-34	-27	-27
E-VA- Copolymer	-37	-35	-35	-34	-27	-29	-31	-29	-26	-35

### Paraffindispersierung in Mitteldestillaten

Für die folgenden Versuche wird ein repräsentativer Winterdieselmotorkraftstoff einer deutschen Raffinerie verwendet (Testöl 4). Das Mitteldestillat wird bei 40°C unter Schütteln mit den angegebenen Mengen der erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere und zusätzlich 400 ppm eines handelsüblichen Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVA) mit 32 Gew.-% Vinylacetat und einer Schmelzviskosität (bei 140°C) von 200 mPas versetzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem so additvierten Mitteldestillat wird gemäß EN 116 der CFPP-Wert bestimmt.

Das additvierte Mitteldestillat wird in 200 ml-Meßzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13°C abgekühlt und 13 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend werden visuell Volumen und Aussehen sowohl der sedimentierten Paraffinphase wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Zusätzlich werden die unteren 20 Vol.-% isoliert und der Cloud Point bestimmt. Eine geringe Abweichung ( $\Delta$  CP) des Cloud Points der unteren Phase ( $CP_{KS}$ ) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

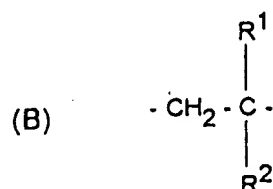
Tabelle 3: Wirksamkeit als Paraffindispersgator in Testöl 4

Beispiel	EVA ppm	CFPP	Paraffin-Phase		Ölphase		$CP_{KS}$ °C	$\Delta$ CP °C
			Vol.- %	Aussehen	Vol.-%	Aussehen		
4	-	-16	100	dispergiert	0	-	8,1	0,5
5	400	-24	90	dispergiert	10	trüb	-8,3	0,3
Vergleich	400	-25	30	dispergiert	70	klar	-1,5	7,1

## Patentansprüche

1. Co- und Terpolymere auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, dadurch gekennzeichnet, daß sie

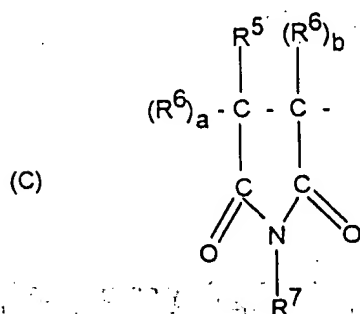
60 - 99 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls B enthalten

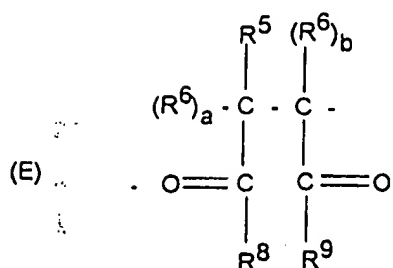
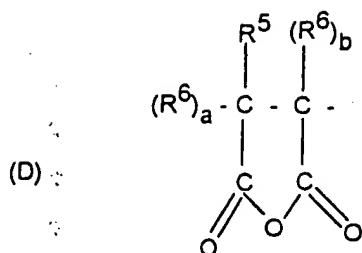


wobei der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B mindestens 70 mol-% beträgt,

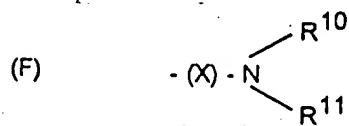
wobei  $R^1$  und  $R^2$  verschieden sind und  $R^1$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $COOR^3$  oder eine Gruppe  $-OOCR^4$  bedeutet, worin  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, bedeuten,

1 - 40 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E enthalten,

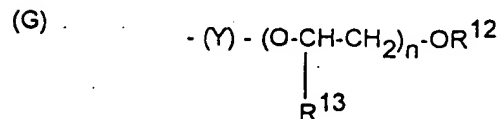




wobei der Anteil der bivalenten Struktureinheiten C größer als 80 mol-%, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E ist,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, a, b gleich 0 oder 1 und  $a + b$  gleich 1 ist,  $R^7$  gleich oder verschieden ist und eine  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe, eine Gruppe der allgemeinen Formel F



oder eine Gruppe der allgemeinen Formel G darstellt.



worin X eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkylengruppe,  $R^{10}$  Methyl oder eine  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkylgruppe und  $R^{11}$  eine  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe bedeutet, Y eine  $C_2$ - $C_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl

29.

zwischen 1 und 100,  $R^{12}$   $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und  $R^{13}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, darstellt und  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und einen Rest  $-NHR^7$  oder  $OR^{14}$  darstellen, wobei  $R^{14}$  Wasserstoff oder ein Ammoniumkation der Formel  $H_3N^+R^7$  ist, wobei für den Fall, daß die Struktureinheiten C und E verschiedene Reste  $R^7$  enthalten, der Anteil der Reste  $R^7$  mit einer Bedeutung gemäß der Formel G max. 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste  $R^7$  beträgt und die Schmelzviskosität der Co- oder Terpolymere bei 140°C ( $V_{140}$ ) 10 bis 10.000 mPas beträgt.

2. Co- und Terpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 70 - 98 mol-%, insbesondere 80 - 97,5 mol-% an bivalenten Struktureinheiten A und gegebenenfalls Struktureinheiten B sowie 2 - 30 mol-%, insbesondere 2,5 - 20 mol-% an bivalenten Struktureinheiten C und gegebenenfalls D sowie E enthalten.

3. Co- und Terpolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch, gekennzeichnet, daß der Anteil der Struktureinheiten A an der Summe der Struktureinheiten A und B mindestens 80 mol-% und insbesondere mindestens 90 mol-% beträgt.

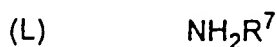
4. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Struktureinheiten C, bezogen auf die Summe der Struktureinheiten C, D und E, mindestens 85 mol-%, besonders bevorzugt mindestens 90 mol-% und insbesondere mindestens 93 mol-% beträgt.

5. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Reste  $R^7$  mit einer Bedeutung gemäß der Formel G maximal 10 mol-%, bevorzugt maximal 6 mol-% und insbesondere maximal 3 mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Reste  $R^7$ , beträgt.

6. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Struktureinheiten B enthalten, die sich vom Vinylacetat, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester oder Methacrylsäureethylester ableiten, und Struktureinheiten

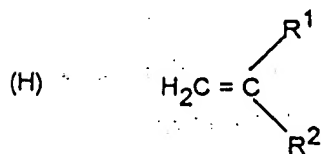
C enthalten, die sich von Maleinsäureanhydrid ableiten.

7. Co- und Terpolymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Imid-Gruppe  $-NR^7$  in den Struktureinheiten C und die Amidgruppe  $-NR^7$  sowie das Ammonium-Kation  $H_3N^+R^7$  in den Struktureinheiten E von primären Aminen der Formel L ableitet,

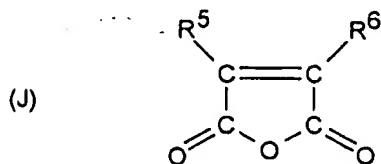


bevorzugt von Cocosfettaminen oder Talgfettaminen.

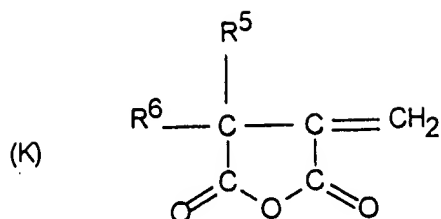
8. Verfahren zur Herstellung der Co- und Terpolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Ethylen und gegebenenfalls weitere Monomere der allgemeinen Formel H



wobei  $R^1$  und  $R^2$  verschieden sind,  $R^1$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $-COOR^3$  oder eine Gruppe  $-OOCR^4$  bedeutet, worin  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellen und Monomere der allgemeinen Formel J und/oder K



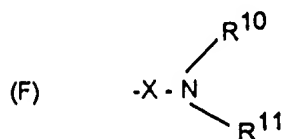




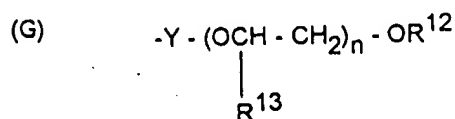
wobei  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, miteinander polymerisiert und das erhaltene Co- oder Terpolymer anschließend mit einem oder mehreren Aminen der Formel L umsetzt,



wobei  $\text{R}^7$  eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Alkylgruppe darstellt, einen Rest der allgemeinen Formel F

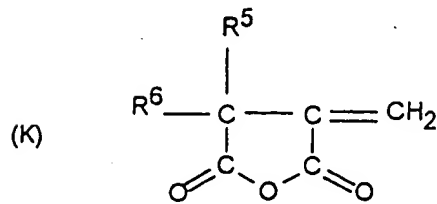
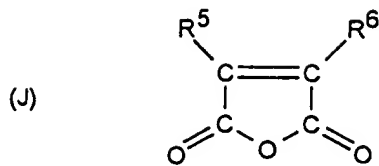


oder einen Rest der Formel G



wobei X eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe und  $\text{R}^{10}$  Methyl oder eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe,  $\text{R}^{11}$  eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe darstellt, Y eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100,  $\text{R}^{12}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl und  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet.

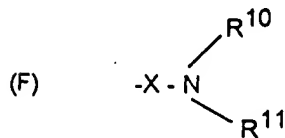
9. Verfahren zur Herstellung der Co- und Terpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Monomere der allgemeinen Formeln J und/oder K



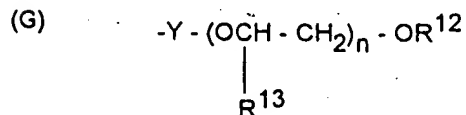
wobei  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, mit einem oder mehreren Aminen der Formel L



wobei  $R^7$  eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ -Alkylgruppe, einen Rest der Formel F

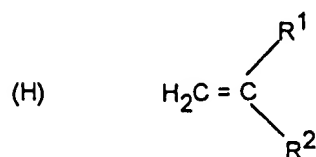


oder einen Rest der Formel G darstellt



wobei X eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe,  $R^{10}$  Methyl oder eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe und  $R^{11}$  eine  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe bedeutet, Y eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Alkylengruppe, n eine Zahl zwischen 1 und 100,  $R^{12}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl und  $R^{13}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeutet, umsetzt und das

Umsetzungsprodukt anschließend mit Ethylen und gegebenenfalls weiteren Monomeren der allgemeinen Formel H polymerisiert,



wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  verschieden sind,  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl und  $\text{R}^2$  Wasserstoff, eine Gruppe  $-\text{COOR}^3$  oder eine Gruppe  $-\text{OOCR}^4$  bedeutet, worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellen.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation als Hochdruckpolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich, bei einer Temperatur von 100 bis 350°C, bevorzugt 140 - 300°C, und unter einem Druck von 50 - 400 MPa, bevorzugt 100 - 300 MPa durchführt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Polymerisation 0,1 - 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eines Radikalkettenstarters einsetzt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Polymerisation 0,2 - 15 mol-%, bevorzugt 0,5 - 10 mol-% der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäureanhydride sowie 85 - 99,2 mol-%, bevorzugt 90 - 99,5 mol-% der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen einsetzt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf den Monomerengehalt, eines Molekulargewichtsreglers erfolgt.

14. Verwendung der Co- und Terpolymere nach Anspruch 1 als Fließverbesserer für paraffinhaltige Rohöle und insbesondere für Erdölprodukte.

15. Verwendung der Co- und Terpolymere nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man dem paraffinhaltigen Rohöl oder Erdölprodukt 10 - 10.000 ppm, bevorzugt 20 - 5.000 ppm und besonders bevorzugt 50 - 2.000 ppm des Co- oder Terpolymeren zusetzt.
16. Paraffinhaltige Rohöle und Erdölprodukte enthaltend mindestens ein Co- oder Terpolymer nach Anspruch 1.
17. Mischung enthaltend mindestens ein Co- oder Terpolymer nach Anspruch 1 und mindestens ein Ethylen-Vinylester-Copolymer, bevorzugt ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und insbesondere ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, welches 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen enthält.
18. Mischungen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Co- oder Terpolymere und die Ethylen-Vinylester-Copolymeren im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10 enthalten.
19. Mischungen enthaltend Co- oder Terpolymere nach Anspruch 1 und Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylesterterpolymere oder Ethylen/Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymere im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 20 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 10.
20. Mischungen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester-Terpolymere bzw. die Ethylen/Vinylacetat/Neodecansäurevinylester-Terpolymere außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester enthalten.
21. Mischungen enthaltend Co- oder Terpolymere nach Anspruch 1 und Paraffindispersatoren im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 1 : 10 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.

22. Mischungen enthaltend Co- oder Terpolymere nach Anspruch 1 und Kammpolymere im Verhältnis (in Gewichtsteilen) 1 : 10.bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1.

23. Paraffinhaltige Rohöle und Erdölprodukte, enthaltend Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 22.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 121 Application No  
PCT/EP 97/05946

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F210/02 C08L23/08 C08L23/36 C08F8/32 C10M149/06  
C10M157/04 C10L1/18 C10L1/22 C10L1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L C10M C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59 126 496 A (NIPPON ZEON KK) 21 July 1984 see page 3, paragraph 2-5 see page 4, paragraph 4-5	1, 7, 8, 14-17, 21, 23
X	EP 0 181 408 A (SHOWA DENKO KK) 21 May 1986 see claims 1, 2, 4-6, 9, 10 see page 8, line 7 - line 37 see page 11, line 20 - line 23 comparative example 11, page 31 --- -/--	1, 3, 6-8, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 1998

Date of mailing of the international search report

16/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nat Application No

PCT/EP 97/05946

## C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 154 177 A (BAYER AG) 11 September 1985 cited in the application	8
A	examples of production 4.5 examples of use product 6 table 4 pages 23.24.27 and 28  see claims 6-9 see page 13, line 10 - page 14, line 7 see page 18, line 1 - line 10 ---	1,7, 14-16
A	FR 2 649 709 A (NORSOLOR SA) 18 January 1991 see claims 1,2,5,6 see page 4, line 8 - line 21 see example 5 ---	1,3,6-8, 10,12
A	EP 0 363 870 A (NIPPON UNICAR CO LTD) 18 April 1990 see claims 1,2,5,8-10 see page 3, line 1 - line 10	1,3,4,6, 12
A	see page 3, line 48 - line 52	11
A	see example 9 ---	1
A	EP 0 606 055 A (HOECHST AG) 13 July 1994 cited in the application  see claims 1,5,9-11,14-21,23,24 see examples 5,13 -----	1,8,10, 11, 13-21,23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59126496 A	21-07-84	NONE	
EP 0181408 A	21-05-86	JP 60245602 A	05-12-85
		AU 578700 B	03-11-88
		AU 4298385 A	13-12-85
		WO 8505363 A	05-12-85
		US 5093429 A	03-03-92
		US 5252675 A	12-10-93
EP 0154177 A	11-09-85	DE 3405843 A	29-08-85
		CA 1244596 A	08-11-88
		DK 73985 A	18-08-85
		IN 163624 A	22-10-88
		US 4670516 A	02-06-87
FR 2649709 A	18-01-91	NONE	
EP 0363870 A	18-04-90	US 5143960 A	01-09-92
EP 0606055 A	13-07-94	AT 158314 T	15-10-97
		CA 2112855 A	07-07-94
		DE 59404053 D	23-10-97
		FI 940033 A	07-07-94
		JP 6279551 A	04-10-94
		NO 940040 A	07-07-94
		US 5391632 A	21-02-95



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internr. des Aktenzeichens

PCT/EP 97/05946

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F210/02 C08L23/08 C08L23/36 C08F8/32 C10M149/06  
C10M157/04 C10L1/18 C10L1/22 C10L1/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C08L C10M C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 59 126 496 A (NIPPON ZEON KK) 21.Juli 1984  siehe Seite 3, Absatz 2-5 siehe Seite 4, Absatz 4-5 ---	1,7,8, 14-17, 21,23
X	EP 0 181 408 A (SHOWA DENKO KK) 21.Mai 1986 siehe Ansprüche 1,2,4-6,9,10 siehe Seite 8, Zeile 7 - Zeile 37 siehe Seite 11, Zeile 20 - Zeile 23 Vergleichsbeispiel 11, Seite 31 --- -/--	1,3,6-8, 12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6.März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05946

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 154 177 A (BAYER AG) 11.September 1985 in der Anmeldung erwähnt Herstellungsbeispiele 4,5	8
A	Anwendungsbeispiel produkt 6 tabelle 4 seite 23, 24, 27 und 28.  siehe Ansprüche 6-9 siehe Seite 13, Zeile 10 - Seite 14, Zeile 7 siehe Seite 18, Zeile 1 - Zeile 10	1,7, 14-16
A	FR 2 649 709 A (NORSOLOR SA) 18.Januar 1991 siehe Ansprüche 1,2,5,6 siehe Seite 4, Zeile 8 - Zeile 21 siehe Beispiel 5	1,3,6-8, 10,12
A	EP 0 363 870 A (NIPPON UNICAR CO LTD) 18.April 1990 siehe Ansprüche 1,2,5,8-10 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 10	1,3,4,6, 12
A	siehe Seite 3, Zeile 48 - Zeile 52	11
A	siehe Beispiel 9	1
A	EP 0 606 055 A (HOECHST AG) 13.Juli 1994 in der Anmeldung erwähnt  siehe Ansprüche 1,5,9-11,14-21,23,24 siehe Beispiele 5,13	1,8,10, 11, 13-21,23

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern iles Aktenzeichen

PCT/EP 97/05946

in Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 59126496 A	21-07-84	KEINE	
EP 0181408 A	21-05-86	JP 60245602 A	05-12-85
		AU 578700 B	03-11-88
		AU 4298385 A	13-12-85
		WO 8505363 A	05-12-85
		US 5093429 A	03-03-92
		US 5252675 A	12-10-93
EP 0154177 A	11-09-85	DE 3405843 A	29-08-85
		CA 1244596 A	08-11-88
		DK 73985 A	18-08-85
		IN 163624 A	22-10-88
		US 4670516 A	02-06-87
FR 2649709 A	18-01-91	KEINE	
EP 0363870 A	18-04-90	US 5143960 A	01-09-92
EP 0606055 A	13-07-94	AT 158314 T	15-10-97
		CA 2112855 A	07-07-94
		DE 59404053 D	23-10-97
		FI 940033 A	07-07-94
		JP 6279551 A	04-10-94
		NO 940040 A	07-07-94
		US 5391632 A	21-02-95

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**